

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

2 411 219

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 78 33522

(54) **Colorants méthiniques, leur préparation et leurs utilisations.**

(51) Classification internationale (Int. Cl.²). **C 09 B 23/10; D 06 P 1/13, 3/60; D 21 H 3/80.**

(22) Date de dépôt **28 novembre 1978, à 14 h 35 mn.**

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée en République Fédérale d'Allemagne
le 7 décembre 1977, n. P 27 54 403.2 au nom de la demanderesse.*

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande **B.O.P.I. — «Listes» n. 27 du 6-7-1979.**

(71) Déposant : **Société dite : BASF Aktiengesellschaft, résidant en République Fédérale
d'Allemagne.**

(72) Invention de :

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : **Office Blétry.**

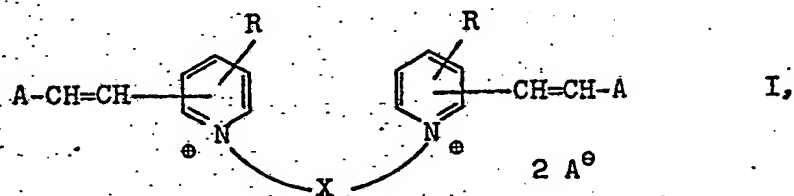
D

Vente des fascicules à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention — 75732 PARIS CEDEX 15

BEST AVAILABLE COPY

La présente invention se rapporte à des colorants méthiniques, à leur préparation et à leurs utilisations.

Les colorants selon l'invention répondent à la formule générale I



10

dans laquelle

les symboles A représentent des groupes aryle ou hétéroaryle identiques ou différents,

A⁻ représente un anion,

15 R représente l'hydrogène, un groupe méthyle ou éthyle, et

X représente un pont, les groupes méthine étant fixés en position alpha ou gamma.

Les groupes A sont par exemple des groupes phényle éventuellement substitués par du fluor, du chlore, du brome, des groupes cyano, nitro, hydroxy, alcoxycarbonyl, carbamoyl lui-même éventuellement substitué à l'azote, alkyle, alcoxy, amino lui-même éventuellement substitué, des groupes naphtyle, styryle, furyle, thiényle, pyridyle, indolye, benzofuryle, benzothiényle, pyrazolyle, oxazolyle, thiazolyle, triazolyle, oxdiazolyle, 25 thiadiazolyle, benzimidazolyle, indazolyle, benzoxazolyle, benzothiazolyle, carbazolyle, phénothiazinyle ou phénoxazinyle, éventuellement substitués par des groupes alkyle, alcoxy, hydroxy, carboxy ou amino substitué.

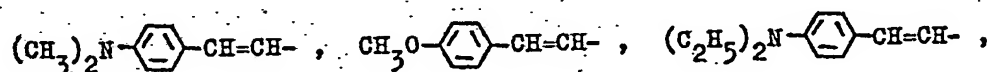
30 Comme exemples particuliers de groupes A, on peut citer les suivants :

Chlorophényle, bromophényle, cyanophényle, nitrophényle, méthoxycarbonylphényle, éthoxycarbonylphényle, hydroxyphényle, aminocarbonylphényle, diméthylaminocarbonylphényle, diéthylaminocarbonylphényle, méthylphényle, éthylphényle, cyclohexylphényle, phénylphényle, méthoxyphényle, éthoxyphényle, 35 butoxyphényle, phénoxyphényle, aminophényle, méthylaminophényle, éthylaminophényle, benzylaminophényle, butylaminophényle, phénylaminophényle, cyanéthylaminophényle, diméthylaminophényle,

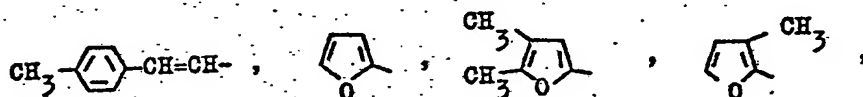
diméthylaminochlorophényle, diméthylaminométhylphényle,
diméthylaminométhoxyphényle, diméthylaminonitrophényle,
diméthylaminocarbométhoxyphényle, diéthylaminophényle,
éthoxydiéthylaminophényle, dipropylaminophényle, di-n-butyl-
5 aminophényle, dibenzylaminophényle, di- β -cyanéthylaminophényle,
di- β -méthoxyéthylaminophényle, N-méthyl-N-éthylaminophényle,
N-butyl-N-méthylaminophényle, N-méthyl-N-benzylaminophényle,
N-éthyl-N-méthoxybenzylaminophényle, N-cyclohexyl-N-benzyl-
aminophényle, N-bêta-cyanéthyl-N-benzylaminophényle, N-bêta-
10 éthoxyéthyl-N-benzylaminophényle, N-bêta-méthoxycarbonyléthyl-
N-benzylaminophényle, di-benzylamino-chlorophényle, dibenzyl-
aminométhoxyphényle, dibenzylaminométhylphényle, N-méthyl-N-
bêta-cyanéthylaminophényle, N-éthyl-N-bêta-cyanéthylaminophényle,
N-propyl-N-bêta-cyanéthylaminophényle, N-butyl-N-bêta-cyanéthyl-
15 aminophényle, N-méthyl-N-bêta-méthoxycarbonyléthylaminophényle,
N-méthyl-N-bêta-éthoxycarbonyléthylaminophényle, N-méthyl-N-
bêta-carbamoyléthylaminophényle, N-méthyl-N-bêta-diméthylcarbamoyl-
éthylaminophényle, N-éthyl-N-bêta-méthoxycarbonyléthylamino-
phényle, N-éthyl-N-bêta-éthoxycarbonyléthylaminophényle, N-éthyl-
20 N-bêta-carbamoyléthylaminophényle, pipéridinophényle, pyrrolidi-
nophényle, morpholinophényle, thiamorpholinophényle, pipérazi-
nophényle, N-méthylpipérazinophényle, N-benzylpipérazinophényle,
N-méthyl-N-phénylaminophényle, N-cyanéthyl-N-phénylaminophényle,
diphénylaminophényle, N-méthyl-N-4-éthoxyphénylaminophényle,
25 N-méthyl-N-4-méthoxyphénylaminophényle, N-méthyl-N-4-méthylphé-
nylaminophényle, N-méthyl-N-2-méthylphénylaminophényle,
N-méthyl-N-cyanométhylaminophényle, N-éthyl-N-cyanométhylamino-
phényle, N-benzyl-N-bêta-cyanéthyl- ou -N-cyanométhylaminophényle,
N-méthyl-N-bêta-acétoxyéthylaminophényle, N-éthyl-N-bêta-
30 acétoxyéthylaminophényle, N-benzyl-N-bêta-propoxyéthylamino-
phényle, N-éthyl-N-bêta-hydroxyéthylaminophényle, N-méthyl-N-
bêta-hydroxyéthylaminophényle, diméthylaminohydroxyphényle,
diéthylaminohydroxyphényle, dibenzylaminohydroxyphényle,
diméthylaminoacétylaminophényle, diéthylaminoacétylaminophényle,
35 N-éthyl-N-bêta-diméthylaminoéthylaminophényle, N-méthyl-N-bêta-
diméthylaminoéthylaminophényle, N-benzyl-N-bêta-diméthylamino-
éthylaminophényle, N-bêta-cyanéthyl-N-bêta-diméthylaminoéthyl-
aminophényle, N-bêta-méthoxycarbonyléthyl-N-bêta-diméthylami-

noéthylaminophényle, N-bêta-hydroxyéthyl-N-bêta-diméthylaminoéthyl-
aminophényle, N-bêta-méthoxyéthyl-N-bêta-diméthylaminoéthyl-
aminophényle, N-éthyl-N-bêta-diéthylaminoéthylaminophényle,
5 N-éthyl-N-bêta-dibenzylaminoéthylaminophényle, N-éthyl-N-bêta-
pipéridinoéthylaminophényle, N-benzyl-N-bêta-morpholinoéthyl-
aminophényle, chlorure de N-éthyl-N-bêta-triméthylammonium-éthyl-
aminophényle, chlorure de N-méthyl-N-bêta-triméthylammonium-
éthylaminophényle, chlorure de N-méthyl-N-bêta-diéthylbenzyl-
10 ammonium-éthylaminophényle, chlorure de N-benzyl-N-bêta-dimé-
thylbenzylammonium-éthylaminophényle, chlorure de N-éthyl-N-bêta-
pyridinium-éthylaminophényle, diméthylaminonaphtyle, diéthyl-
aminonaphtyle, dibenzylaminonaphtyle, tolylméthylaminonaphtyle,
éthoxyphénylaminonaphtyle, hydroxynaphtyle, hydroxyméthoxy-
carbonylnaphtyle, méthoxycarbonylméthoxynaphtyle,

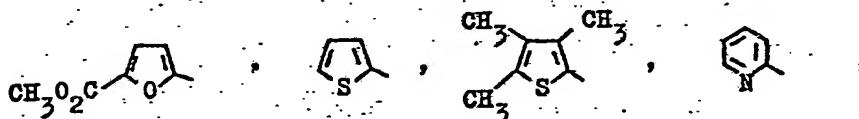
15



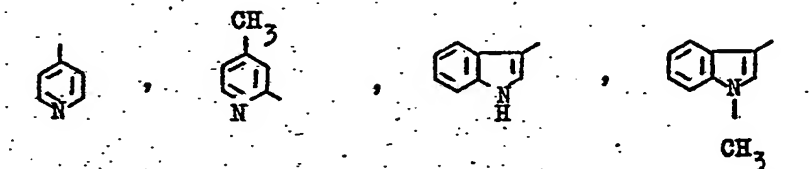
20



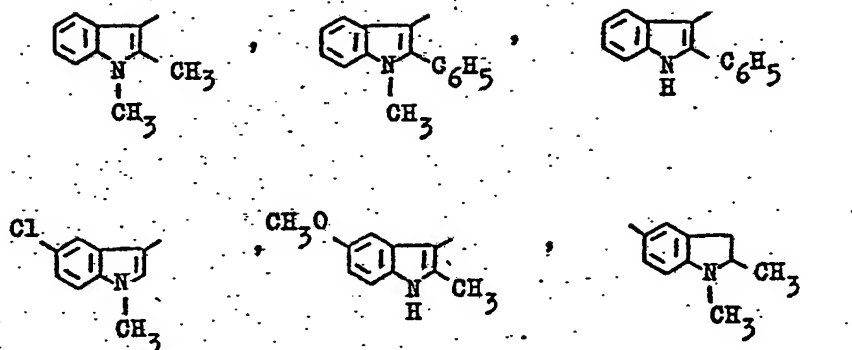
25

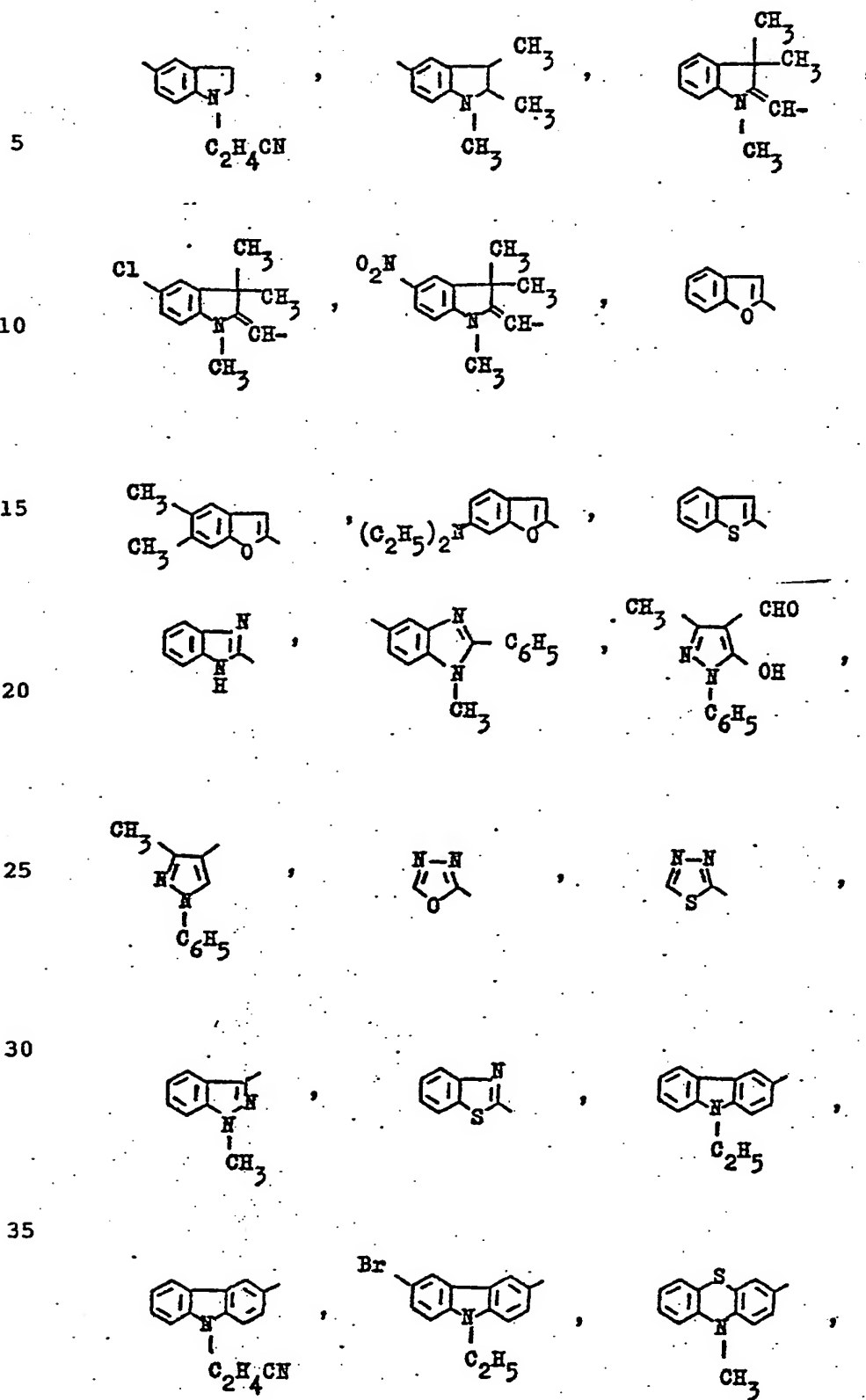


30



35

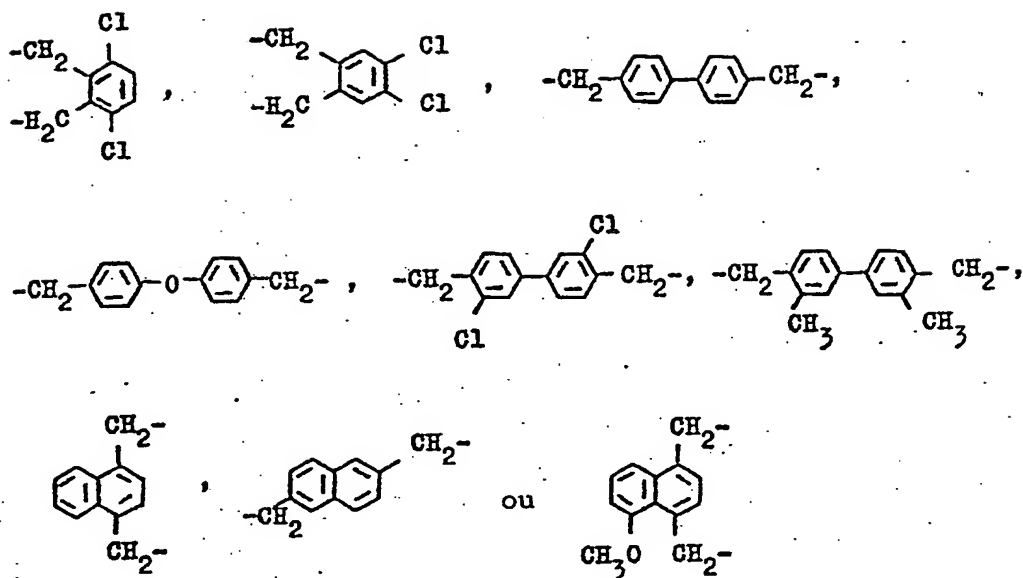






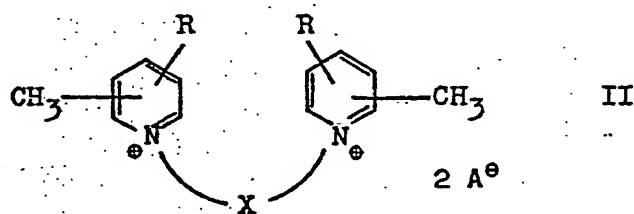
10





Les anions A^\ominus sont par exemple des anions organiques ou minéraux et par exemple des anions fluorure, chlorure, bromure, iodure, perchlorate, bisulfate, sulfate, disulfate, aminosulfate, nitrate, dihydrogénophosphate, hydrogénophosphate, phosphate, bicarbonate, carbonate, méthylsulfate, éthylsulfate, cyanate, thiocyanate, tétrachlorozincate, borate, tétrafluoborate, acétate, chloracétate, cyanacétate, hydroxyacétate, aminoacétate, méthylaminoacétate, di- et tri-chloracétate, 2-chloropropionate, 2-hydroxypropionate, glycolate, thioglycolate, thioacétate, phénoxyacétate, triméthylacétate, valérate, palmitate, acrylate, oxalate, malonate, crotonate, succinate, citrate, méthylène-bis-thioglycolate, éthylène-bis-iminoacétate, nitrilotriacétate, fumarate, maléate, benzoate, méthylbenzoate, chlorobenzoate, dichlorobenzoate, hydroxybenzoate, aminobenzoate, phtalate, téréphtalate, indolylacétate, chlorobenzène-sulfonate, benzène-sulfonate, toluène-sulfonate, biphenyle-sulfonate et chlorotoluène-sulfonate.

Pour préparer les composés répondant à la formule I, on peut condenser des composés répondant à la formule II



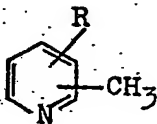
avec des aldéhydes répondant à la formule III



III

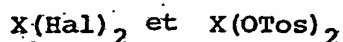
ou des dérivés de ces aldéhydes, par exemple des sels d'immonium.

5 Les composés de formule II sont eux-mêmes obtenus par exemple par réaction de composés répondant à la formule



10

avec des composés répondant à l'une des formules



15

dans lesquelles Hal représente le chlore ou le brome et Tos représente le radical tolylsulfonyle.

On trouvera des détails plus complets relativement à ces réactions dans les exemples ci-après.

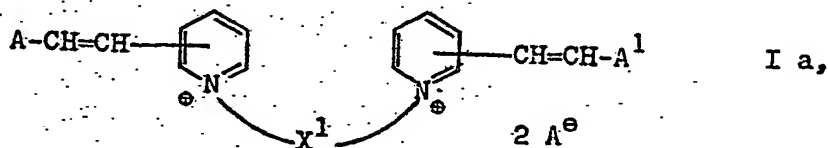
20

Les composés répondant à la formule I conviennent en particulier à l'utilisation pour la coloration du papier et également des fibres à modification anionique. Sur papier, on obtient des nuances jaunes à rouge bleuâtre possédant les solidités habituelles. Les nouveaux colorants à molécule doublée se distinguent par une haute affinité pour les pâtes de bois blanchies, c'est-à-dire que la plus grande partie du colorant monte sur le papier. Ces colorants sont donc particulièrement non polluants et économiques à l'utilisation.

25

Les composés répondant à la formule Ia

30

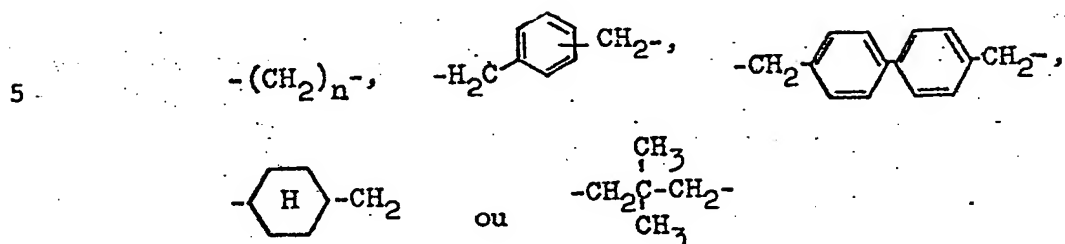


35

dans laquelle

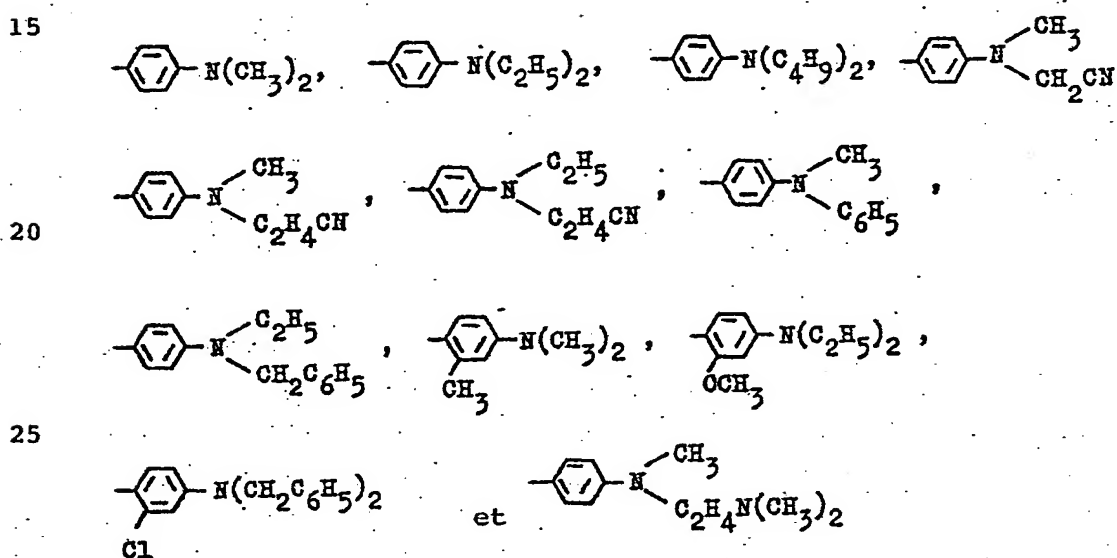
A¹ représente un groupe aminophényle disubstitué à l'azote, indolyle ou carbazolyle portant encore le cas échéant des

substituants chloro, méthoxy, éthoxy, méthyle ou éthyle, et X^1 représente



10 n est un nombre de 2 à 10 et A^θ a les significations indiquées plus haut, sont particulièrement intéressants.

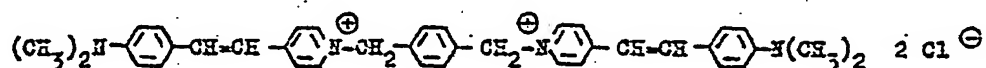
Parmi les groupes aminophényle les plus appréciés, on citera par exemple les suivants :



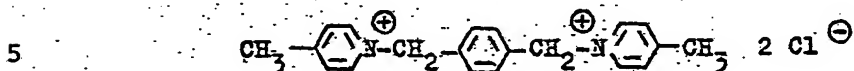
30 n est de préférence un nombre de 3 à 6 et dans les radicaux xylylène, on apprécie tout spécialement les dérivés en para.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois la limiter ; dans ces exemples, les indications de parties et de % s'entendent en poids sauf mention contraire.

35 Exemple 1



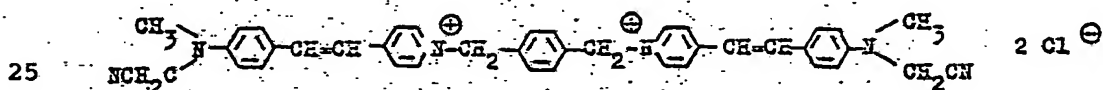
On chauffe au reflux pendant 3 heures 15 parties de p-diméthylaminobenzaldéhyde et 9 parties du composé de formule



dans 30 parties d'acide acétique à 30 %. Après refroidissement, onessore et on sèche. On obtient une poudre de colorant rouge bien soluble à l'eau, qui colore les pâtes de bois et la cellulose au sulfite blanchie en nuances rouges. Les eaux résiduelles sont peu colorées.

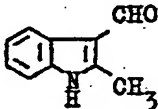
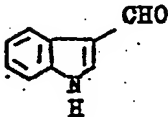
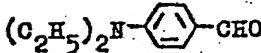
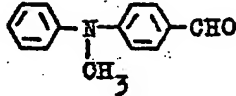
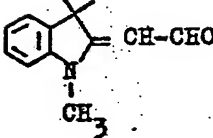
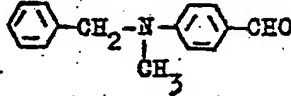
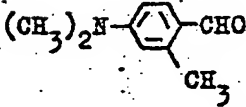
Le colorant à groupes méthylène actifs mis en oeuvre à la préparation a lui-même été obtenu de la manière suivante : on chauffe lentement au reflux 87,5 parties de dichlorure de p-xylylène et 93 parties de gamma-picoline dans 500 parties d'éther monométhyllique de l'éthylène-glycol. Après 5 mn d'ébullition à 130°C, le sel quaternaire commence à cristalliser. On agite encore pendant 15 mn, on refroidit et on dilue par 1 litre d'acétone. Onessore. On obtient 150 parties d'un produit incolore bien soluble à l'eau. Teneur en chlore : calculée : 19,6 % ; trouvée : 18,6 %.

Exemple 2

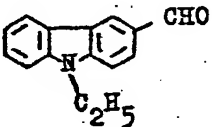


On dissout à chaud 16,2 parties de N-méthyl-N-cyanométhyl-p-aminobenzaldéhyde et 9 parties du sel quaternaire de l'exemple 1 dans de l'éthanol. On ajoute 0,5 partie de pyridine et on porte au reflux pendant 1 heure. On dilue par l'acétone et onessore le précipité. Le colorant teint les pâtes de bois blanchies en nuances orangées, laissant les eaux résiduelles pratiquement incolores.

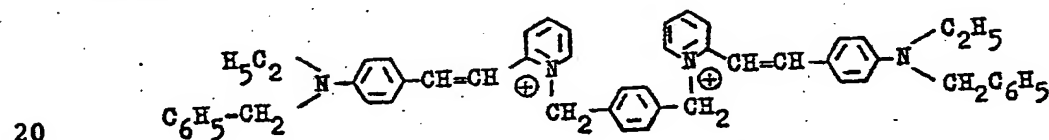
On a formé des colorants par un mode opératoire analogue à partir des aldéhydes identifiés dans la première colonne du tableau ci-après.

| Aldéhyde | Nuance |
|---|-----------------|
| 5  | jaune rougeâtre |
| 10  | jaune rougeâtre |
| 15  | rouge |
| 20  | brun orangé |
| 25  | rouge |
| 30  | brun orangé |
| 35  | rouge |

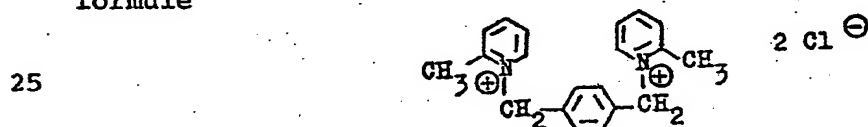
| | Aldéhyde | Nuance |
|----|----------|----------------|
| 5 | | rouge |
| 10 | | rouge |
| 15 | | rouge bleuâtre |
| 20 | | orangé |
| 25 | | orangé |
| 30 | | orangé |
| 35 | | |

| | Aldéhyde | Nuance |
|----|--|--------|
| 5 | $\begin{array}{c} \text{NC-C}_2\text{H}_4 \\ \text{(CH}_3\text{)}_2\text{NH}_4\text{C}_2 \end{array} \text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CHO}$ | orange |
| 10 |  | orange |

15

Exemple 3

On fait bouillir pendant 2 heures 9 parties du composé de formule

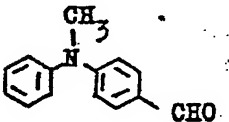


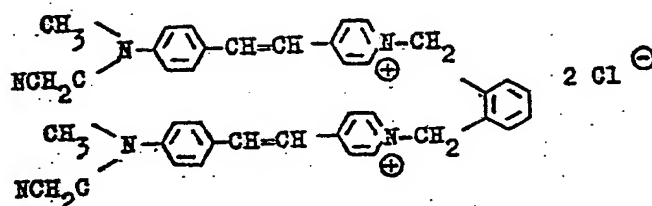
et 12 parties de N-éthyl-N-benzyl-p-aminobenzaldéhyde dans 21 parties d'éther monométhylrique de l'éthylène-glycol contenant 0,5 partie de pipéridine. On vidange le colorant liquide qui colore le papier en nuances orangées.

Le sel quaternaire mis en oeuvre a été lui-même préparé comme décrit dans l'exemple 1 à partir du dichlorure de p-xylylène et de l'alpha-picoline.

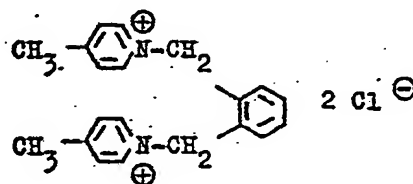
35 On a préparé d'autres colorants à partir des aldéhydes identifiés dans le tableau ci-après. Lorsqu'on se sert de ces produits de condensation pour colorer le papier, on obtient les nuances indiquées dans la deuxième colonne du tableau.

| | Aldéhyde | Nuance |
|----|----------|-------------|
| 5 | | brun orangé |
| 10 | | brun |
| 15 | | orangée |
| 20 | | orangée |
| 25 | | orangée |
| 30 | | jaune |
| 35 | | jaune |

| Aldéhyde | Nuance |
|---|--------|
| $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHO}$ | rouge |
| $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHO}$ | rouge |
|  | brun |

Exemple 4

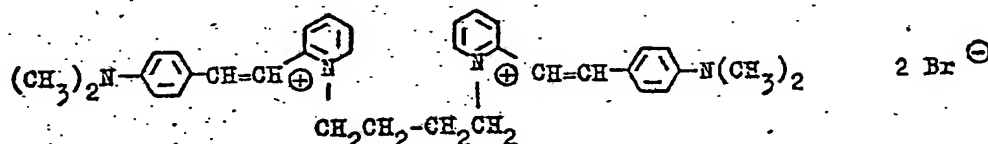
On dissout dans 1'éthanol 9 parties du sel quaternaire répondant à la formule



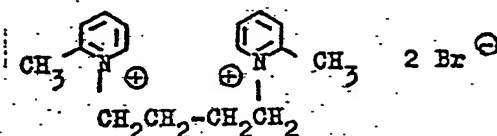
et 16,2 parties de N-méthyl-N-cyanométhyl-p-aminobenzaldéhyde et après addition de 0,5 ml de pyridine, on fait bouillir 2 heures. Après dilution à l'acétone, essorage et séchage, on obtient 25 parties du colorant (fondant à 110-112°C, déc.), qui colore les pâtes de bois et la cellulose au sulfite blanchie en nuances orangées. Les eaux résiduelles sont à peine colorées.

5

Exemple 5



15



25

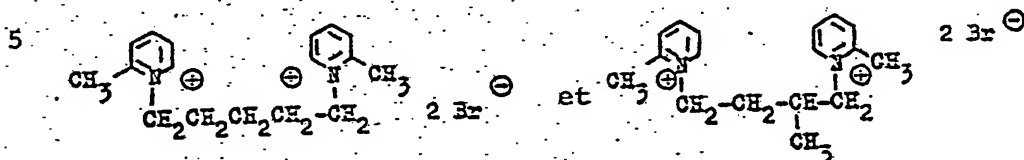
méthanol et on le sèche.

30

35

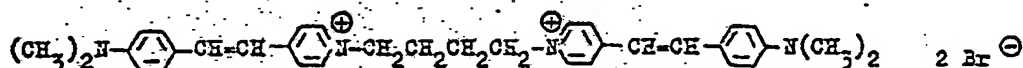
| Alcaldhyde | Nuance |
|--|--------------|
| 5 | |
| $(C_2H_5)_2N-C_6H_4-CHO$ | orangée |
| 10 | |
| | jaune |
| 15 | |
| | jaune |
| 20 | |
| $(C_2H_5)_2N-C_6H_3(OCH_3)-CHO$ | rouge orangé |
| 25 | |
| $(CH_3)_3N^+-C_2H_4-N(C_2H_5)-C_6H_4-CHO$ | jaune |
| 30 | |
| $(CH_3)_2N^+-CH_2C_6H_5-CH_2-N(C_2H_5)-C_6H_4-CHO$ | jaune |
| 35 | |
| $NC-CH_2-N(CH_3)-C_6H_4-CHO$ | jaune |

On obtient des colorants possédant des propriétés techniques analogues à l'utilisation en partant des sels quaternaires ci-après :



Exemple 6

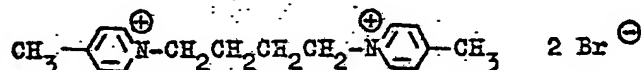
10



15

On fait bouillir au reflux pendant 5 mn 20 parties du composé à groupes méthylène actifs répondant à la formule

20



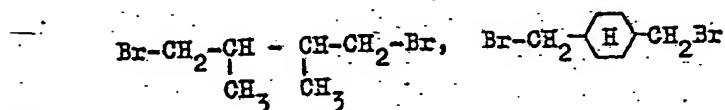
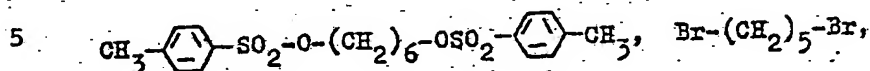
30

et 15 parties de p-diméthylaminobenzaldéhyde dans 50 parties d'éthylène-glycol contenant un peu de pipéridine. Après refroidissement, on essore. On obtient 20 parties d'un produit fondant à 297-299°C et qui colore le papier dans la masse en nuances rouges en laissant des eaux résiduelles peu colorées.

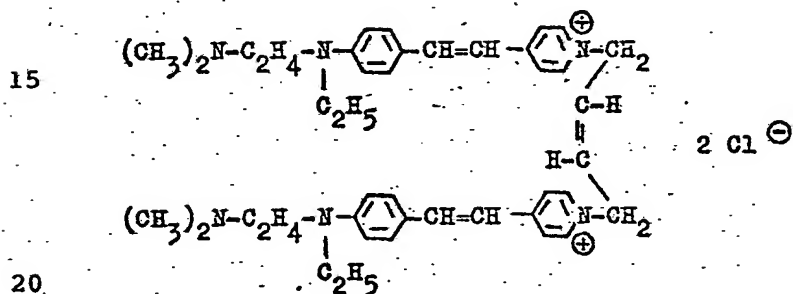
35

On obtient des colorants analogues en partant des aldéhydes identifiés dans la première colonne du tableau ci-après.

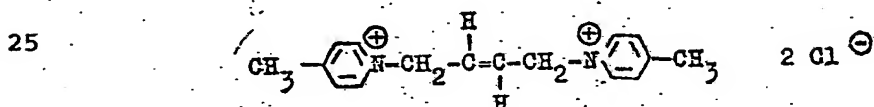
On obtient des colorants possédant des propriétés analogues lorsque, pour la quaternisation de la gamma-picoline, on utilise les composés ci-après :



Exemple 7



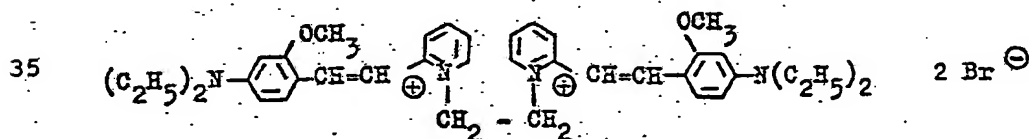
On fait bouillir pendant 3 heures au reflux 7,8 parties du composé de formule



et 11 parties de N-éthyl-N-bêta-diméthylaminoéthyl-p-aminobenzaldéhyde dans 50 parties d'éthanol contenant 1 ml de pyridine.

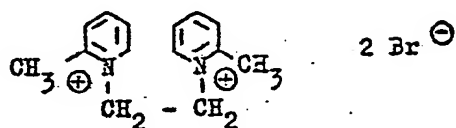
30 On vidange le colorant liquide qui teint le papier en nuances rouges.

Exemple 8



On chauffe un court moment au reflux 20,7 parties de 2-méthoxy-4-diéthylamino-benzaldéhyde, 18,7 parties du sel quaternaire répondant à la formule

5

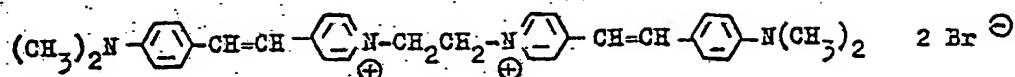


- 10 et 40 parties d'éthylglycol en présence de 2 parties de pipéridine. On refroidit et on purifie le colorant par trituration avec de l'acétone.

Rendement : 14 parties d'un colorant fondant à 295°C (déc.) et qui donne sur papier une nuance rouge-bleuâtre.

- 15 On a préparé des colorants analogues à partir des aldéhydes identifiés dans la première colonne du tableau ci-après :

| | Aldéhyde | Nuance |
|----|----------|-----------------|
| 20 | | jaune |
| 25 | | jaune rougeâtre |
| 30 | | orangée |
| 35 | | orangée |

Exemple 9

5

On fait bouillir pendant 1 heure 15 parties de p-diméthylaminobenzaldéhyde et 18,7 parties du composé de formule



10

dans 40 parties d'éthylène-glycol en présence de 2 parties de pipéridine. On essore, on lave à l'alcool et on sèche. Rendement : 15 parties d'un colorant qui teint le papier en nuances rouge-bleuâtre.

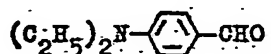
15

On a obtenu des résultats analogues avec les aldéhydes énumérés dans la première colonne du tableau ci-après :

20

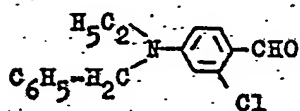
Aldéhyde

Nuance



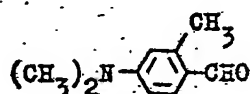
rouge bleuâtre

25



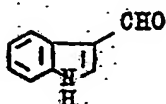
rouge

30

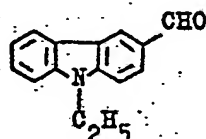


brun

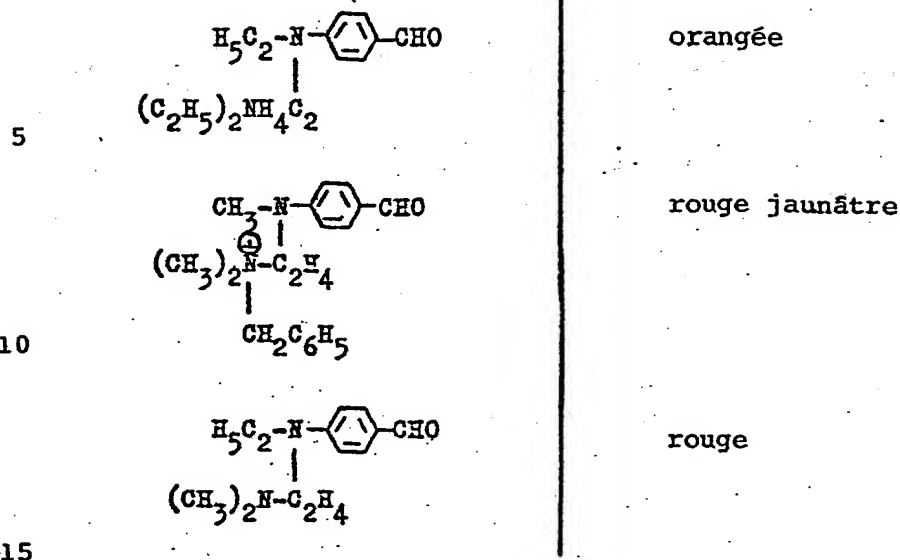
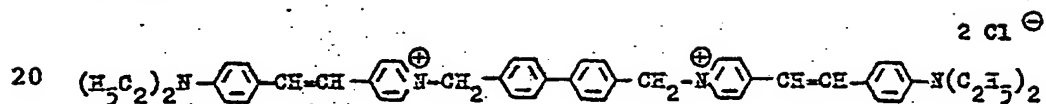
35



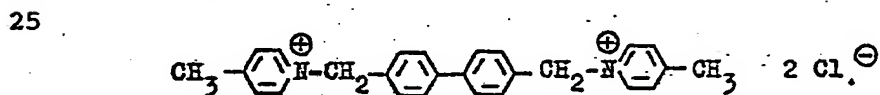
jaune rougeâtre



orangée

Exemple 10

On fait bouillir au reflux pendant 3 heures 11 parties du sel quaternaire répondant à la formule



et 9 parties de p-diméthylaminobenzaldéhyde dans 50 parties d'éthanol contenant 1 partie de pipéridine. On coule ensuite dans 500 parties d'acétone et on essore.

Rendement : 13 parties du colorant fondant à 230-232°C.

Ce composé colore la pâte de bois et la cellulose au sulfite blanchie en nuances rouges. Avec les deux matières, la montée du colorant est complète.

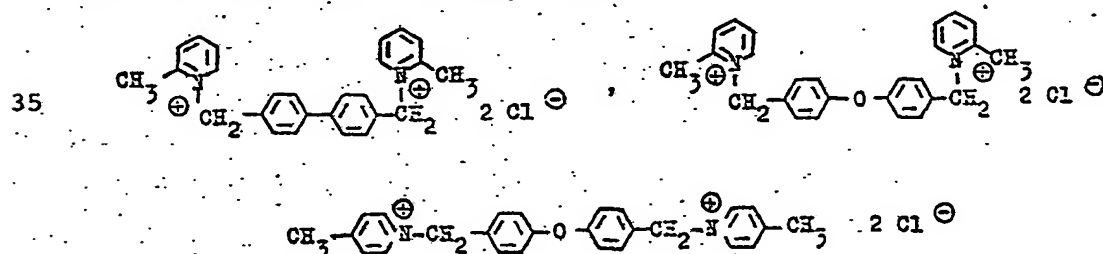
Le sel quaternaire mis en oeuvre a été préparé de la manière suivante : on chauffe lentement à 80-90°C 126 parties de 4,4'-bis-chlorométhyl-biphényle et 93 parties de gamma-picoline

dans 200 parties d'éther monométhyle de l'éthylène-glycol. La température monte rapidement, et il faut couper le chauffage. Lorsque la réaction exothermique s'est calmée, on fait bouillir encore 2 heures au reflux, on refroidit et on dilue par 1.500 parties d'acétone. On essore et on lave à l'acétone. Rendement : 126 parties d'un composé fondant à 306-308°C.

On a préparé d'autres colorants à partir des aldéhydes identifiés ci-après :

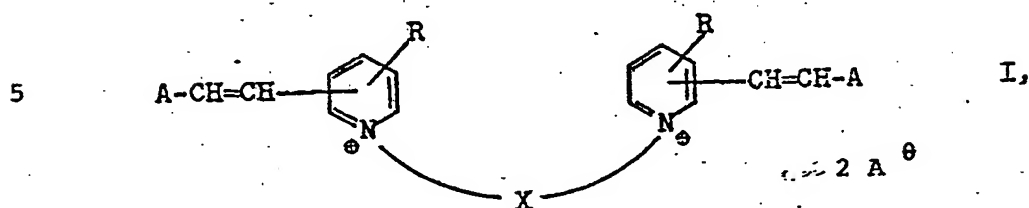
| 10 | Aldéhyde | Nuance |
|----|----------|------------|
| | | rouge |
| 15 | | brun-jaune |
| 20 | | jaune |
| 25 | | brun-jaune |

30 A partir des aldéhydes de l'exemple 2, on peut préparer d'autres colorants possédant une bonne substantivité en utilisant les sels quaternaires ci-après :



RE V E N D I C A T I O N S

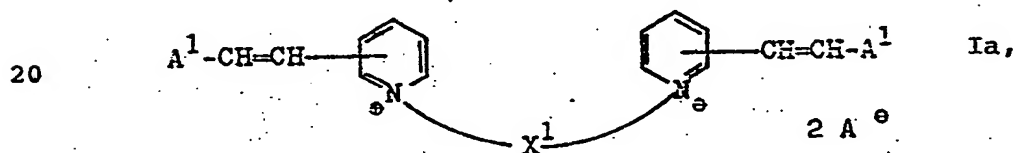
1.- Colorants méthiniques répondant à la formule générale



dans laquelle

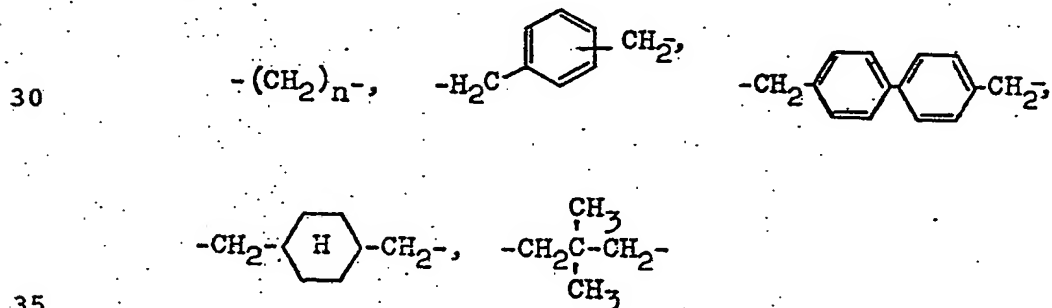
- 10 les symboles A représentent des groupes aryle ou hétéroaryle identiques ou différents,
 A^{\ominus} représente un anion,
 R représente l'hydrogène, un groupe méthyle ou éthyle, et
 X représente un pont, les groupes méthine étant fixés en
 15 position alpha ou gamma.

2.- Colorants selon la revendication 1, caractérisés en ce qu'ils répondent à la formule



dans laquelle

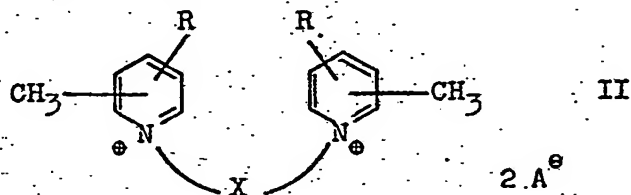
- 25 A^1 représente un groupe aminophényle disubstitué à l'azote, indolyle ou carbazolyle, portant en outre éventuellement des substituants chloro, méthoxy, éthoxy, méthyle ou éthyle,
 X^1 représente



n est un nombre de 2 à 10, et

A^θ a la signification indiquée dans la revendication 1.

3.- Procédé de préparation des colorants selon la revendication 1, ce procédé se caractérisant en ce que l'on condense
5 des composés répondant à la formule II



avec des aldéhydes répondant à la formule III



15 ou des dérivés de ces aldéhydes, par exemple des sels d'immonium.

4.- Utilisation des composés selon la revendication 1 pour la teinture du papier et des fibres à modification anionique.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.